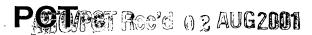
VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

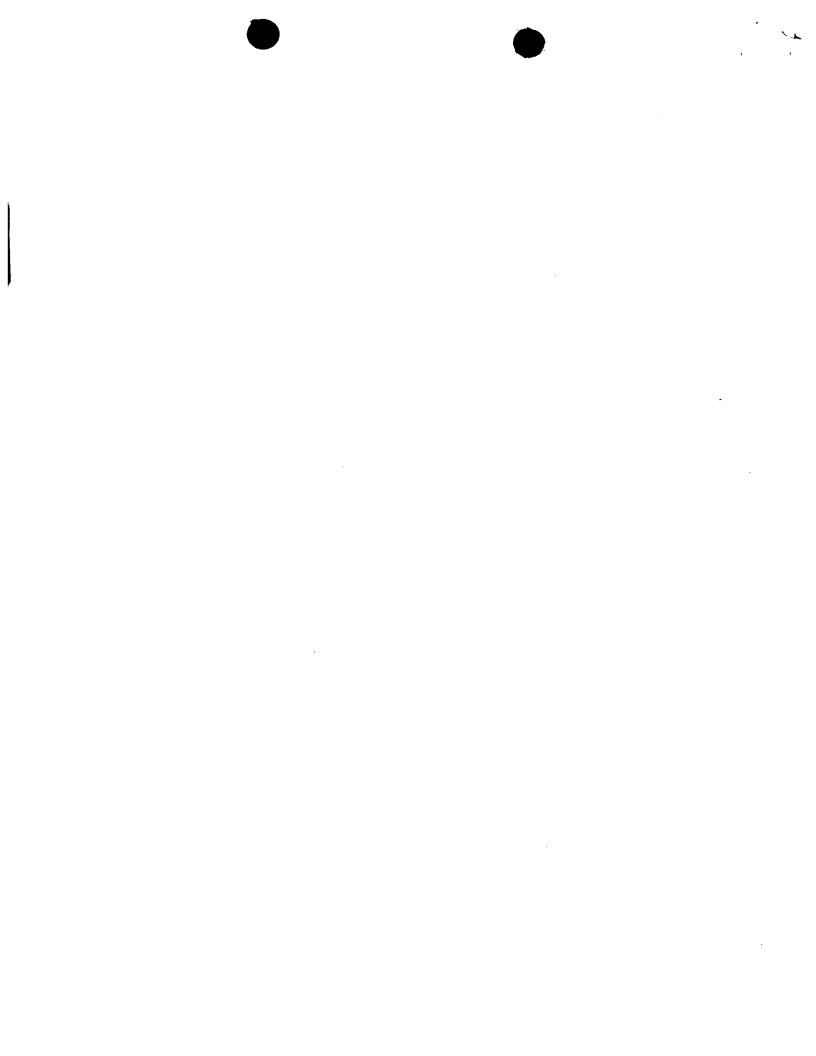
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERER		lio l'Ibormittluna	dos internationales		
	Recherchenberichts (F		die Übermittlung des internationalen Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit			
37 487 Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmel	zutreffend, nachsteher		ioritätsdatum (Tag/Monat/Jahi		
	(Tag/Monat/Jahr)			· -		
PCT/AT 00/00334	11/12/2000 20/12/1999			/12/1999		
Anmelder						
TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICK	(LUNG GMBH et a	al.				
				<u> </u>		
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	e von der Internationale ernationalen Büro überr	n Recherchenbehörde e nittelt.	rstellt und wird o	dem Anmelder gemäß		
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	Otinogocomt 2	Dlätter				
X Darüber hinaus liegt ihm jew	-	Blätter. esem Bericht genannten	Unterlagen zum	Stand der Technik bei		
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
1. Grundlage des Berichts						
 a. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing 	nationale Recherche au ereicht wurde, sofern ur	uf der Grundlage der inte nter diesem Punkt nichts	rnationalen Anm anderes angege	eldung in der Sprache ben ist.		
Die internationale Recherche Anmeldung (Regel 23.1 b)) o	e ist auf der Grundlage d durchgeführt worden.	einer bei der Behörde eir	ngereichten Über	rsetzung der internationalen		
b. Hinsichtlich der in der internationaler	Anmeldung offenbarte	n Nucleotid- und/oder	Aminosäuresed	quenz ist die internationale		
	Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.					
			gereicht worden	ist.		
	zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist. bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.					
	bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.					
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung ir	träglich eingereichte sc	hriftliche Sequenzprotoko	oll nicht über der	n Offenbarungsgehalt der		
Die Erklärung, daß die in cor wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erl	aßten Informationen den	n schriftlichen Se	equenzprotokoll entsprechen,		
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht rech	erchierbar erwiesen (sie	ehe Feld I).			
3. MangeInde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe F	eld II).				
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfind	dung					
X wird der vom Anmelder einge						
wurde der Wortlaut von der E	Behörde wie folgt festge	setzt:				
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung						
wird der vom Anmelder einge wurde der Wortlaut nach Reg Anmelder kann der Behörde Recherchenberichts eine Ste	gel 38.2b) in der in Feld innerhalb eines Monats	III angegebenen Fassun	g von der Behör osendung dieses	rde festgesetzt. Der s internationalen		
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen is	st mit der Zusammenfas	sung zu veröffentlichen:	Abb. Nr			
wie vom Anmelder vorgeschl	lagen		X	keine der Abb.		
weil der Anmelder selbst keir	weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.					
weil diese Abbildung die Erfir	weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.					

 $oldsymbol{\mathcal{I}}_{i,j}$. .



Internationales Aktenzeichen PCT/AT 00/00334

			1 C 1 / A 1 0 0 / 0 0 3 5 4		
A. KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C04B7/14 C04B7/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
L	RCHIERTE GEBIETE	le)			
IPK 7	Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C04B				
Recherchier	ne aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die reche	rchierten Gebiete fallen		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und	evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX				
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		de Taile		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommen	den Teile Betr. Anspruch Nr.		
Х	DE 23 22 889 A (HESSLING HEINZ WILHELM) 28. November 1974 (1974-11-28) Ansprüche				
A	FR 2 318 834 A (PERLMOOSER ZEMENTWERKE AG) 18. Februar 1977 (1977-02-18) Ansprüche 1-3,8				
A	WO 98 45218 A (EDLINGER ALFRED ;HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 15. Oktober 1998 (1998-10-15)				
А	GB 356 144 A (KARL BIEHL) 2. September 1931 (1931-09-02)				
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang P	atentfamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Effindung zugrundeliegenden Prinzips oder der hr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Effindung sauf dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Effindung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Effindung von besonderer Bedeutung; die beansp					
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche		nternationalen Recherchenberichts		
	Juni 2001	12/06/20			
Name und	Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Bevollmächtigter Bediensteter Bevollmächtigter Bediensteter				



•

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 00/00334

Im Recherchenberid ngeführtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2322889	Α	28-11-1974	KEINE	
FR 2318834	A	18-02-1977	AT 353156 B	25-10-1979
			AT 370061 B	25-02-1983
			AR 208610 A	15-02-1977
			AT 565275 A	15-03-1979
			BE 844400 A	16-11-1976
			BR 7604762 A	02-08-1977
			DE 2632691 A	10-02-1977
			ES 450427 A	16-11-1977
			GB 1533125 A	22-11-1978
		-	HU 172997 B	28-01-1979
			IT 1066590 B	12-03-1985
			JP 52090527 A	29-07-1977
			RO 72147 A	24-11-1981
			SE 7608281 A	23-01-1977
			US 4083730 A	11-04-1978
			AT 661475 A	15-07-1982
WO 9845218	Α	15-10-1998	AT 404723 B	25-02-1999
			AT 61197 A	15-06-1998
			AU 725892 B	26-10-2000
			AU 6384698 A	30-10-1998
			BG 62883 B	31-10-2000
			BG 103052 A	30-09-1999
			BR 9804812 A	14-12-1999
			CN 1229404 T CZ 9804244 A	22-09-1999
			EP 0923506 A	14-07-1999
			HR 980137 A	23-06-1999 28-02-1999
			JP 2000505776 T	28-02-1999 16-05-2000
			SK 168098 A	11-06-1999
			TR 9802561 T	21-10-1999
			US 6139621 A	31-10-1999
			ZA 9802824 A	05-10-2000
GB 356144	Α	02-09-1931	KEINE	



PTO/PET Rec'd 02 AUG2001

PCT

ANTRAG

Vom Anmeldeamt auszufüllen
Internationales Aktenzeichen
Internationales Anmeldedatum
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"
1 1 1 1 Annualta (Calla aggrüngscht)

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird. Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewunscht) (max. 12 Zeichen) 37 487 Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacke Feld Nr. II ANMELDER Name und Anschrist: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrist sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrist angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sosern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Diese Person ist gleichzeitig Erfinder TRIBOVENT Verfahrensentwicklung GmbH Brunnenfelderstraße 59 A-6700 Loruns, AT Telefaxnr.: Fernschreibnr.: Sitz oder Wohnsitz (Staat): Staatsangehörigkeit (Staat): ΑT die im Zusatzfeld angegebenen Staaten nur die Vereinigten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika Diese Person ist Anmelder alle Bestim-Staaten von Amerika für folgende Staaten: mungsstaaten Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder Edlinger Alfred Dälmaweg 13 X Anmelder und Erfinder A-6780 Bartholomäberg, AT nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Sitz oder Wohnsitz (Staat): Staatsangehörigkeit (Staat): die im Zusatzfeld alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika nur die Vereinigten Staaten von Amerika Diese Person ist Anmelder alle Bestimangegebenen Staaten für folgende Staaten: mungsstaaten Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben. ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT Feld Nr. IV gemeinsamer Vertreter Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.) Telefonnr.: Name und Anschrift: +43-1-5332504 Haffner Thomas M. Telefaxnr.: Schottengasse 3a +43-1-5339250 A-1014 Wien, AT Fernschreibnr.:

Formblatt PCT/RO/101 (Blatt 1) (Juli 1998; Nachdruck Januar 2000)

Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist. Siehe Anmerkungen zu diesem Antragsformular





Blatt Nr. .2....

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß Regionales Patent ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaatdes Harare-Protokolls und des PCT ist IX AP EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist state andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Versahren gewünscht Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben): LC Saint Lucia ■ AE Vereinigte Arabische Emirate ■ AG Antigua und Barbuda LK Sri Lanka AL Albanien LR Liberia AM Armenien AT Österreich und Gebrauchsmuster LT Litauen LU Luxemburg AZ Aserbaidschan LV Lettland MD Republik Moldau BB Barbados BG Bulgarien MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien . . . BY Belarus MN Mongolei **3** ■ BZ Belize CA Kanada MX Mexiko MZ Mosambik CH und LI Schweiz und Liechtenstein NO Norwegen CN China CR Costa Rica.... NZ Neuseeland CU Kuba CZ Tschechische Republik . und .Gebrauchsmuster. . . . T PT DE Deutschland . und Gebrauchsmuster. RO Rumänien DK Dänemark .und.Gebrauchsmuster.... DM Dominica SD Sudan SE Schweden EE Estland ..und.Gebrauchsmuster..... Singapur SG■ SI Slowenien ES ES Finnland . .und Gebrauchsmuster 🔀 FI ☐ GB Vereinigtes Königreich GD Grenada TM Turkmenistan TR Türkei TT Trinidad und Tobago **★ GM** Gambia HR Kroatien TZ Vereinigte Republik Tansania UA Ukraine UG Uganda ID Indonesien Vereinigte Staaten von Amerika [R IN IL UZ Usbekistan NI K \square Z IS YU Jugoslawien JP KE Kenia ZW Simbabwe KP Demokratische Volksrepublik Korea Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der KR Republik Korea Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind: KZ Kasachstan Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer won dieser Enkalung ausgenommen sind. Der Annieder erklatt, das diese zusätzlichen bestämmungen unter dem vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestämmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



Blatt Nr. .3....

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.			
Anmeldedatum Aktenzeichen		Ist die frühere Anmeldung eine:			
der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	der frui	heren Anmeldung	nationale Anmeldung:		internationale Anmeldung
			Staat	regionales Amt	Anmeldeamt
Zeile (1) (20.12.99)	1				
20. Dezember 1999	F	4 2143/99	AT	<u> </u>	
Zeile (2)					
	1				
Zeile (3)					
	İ				
				<u> </u>	1
dem Amt eingereicht worde	eldung(en n ist(sind)	ı) zu erstellen und de l), das für die Zwecke	em internationalen Büro zu e dieser internationalen An	. übermitteln (nur falls die meldung Anmeldeamt ist)	e frühere Anmeldung(en) bei
* Falls es sich bei der früheren Ann Mitgliedstaat der Pariser Verbandsi	ıeldung u ibereinku	m eine ARIPO-Anme nft zum Schutz des ge	ldung handelt, so muß in de werblichen Eigentums ist un	m Zusatzfeld mindestens ein d d für den die frühere Anmeld	Staat angegeben werden, der ung eingereicht wurde.
Feld Nr. VII INTERNATIO	NALE	RECHERCHEN			
Wahl der internationalen Recherch (falls zwei oder mehr als zwei inte	nenbehöre rnationale	e Recherchen- früh	here Recherche (falls eine frü	ihere Recherche bei der intern	erche; Bezugnahme auf diese attionalen Recherchenbehörde
behörden für die Ausführung der inte zuständig sind, geben Sie die von Ihne	ernational	len Recherche bear	ntragt oder von ihr durchgefü	ihrt worden ist):	
der Zweibuchstaben-Code kann benut	zt werden)		tum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
ISA /					
Feld Nr. VIII KONTROLLI	STE; E				··
Diese internationale Anmeldung die folgende Anzahl von Blätt			5 8	die nachstehend angekre	uzten Unterlagen bei:
Antrag	3	===	die Gebührenberechnung		
Beschreibung (ohne	J	_	te unterzeichnete Vollma		• • •
Sequenzprotokollteil) :	9	3. Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):			
Ansprüche :	2	4. Begründung für das Fehlen einer Unterschrift			
Zusammenfassung :	1	5. Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:			
Zeichnungen :		6. Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:			
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :		7. Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material			
der beschreibung		8. Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form			
Blattzahl insgesamt :					
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung eingereicht wird: Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:					
Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS					
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.					rn sich dies nicht eindeutig
aus dem Amrag ergiot, in weich	er Eigen	ischaji ale i erson	unierzeichnes.		
Í					
		Ha	affner Thomas M.		
V A District City					
Vom Anmeldeamt auszufüllen 1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser 2. Zeichnungen					
internationalen Anmeldung: einge-				einge-	
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:					
4. Datum des fristgerechten Eing	4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:				1 1 1
5. Internationale Recherchenbel (falls zwei oder mehr zuständ		: ISA/	6. Übe Zah	ermittlung des Recherche dung der Recherchengebi	nexemplars bis zur ühr aufgeschoben
Vom Internationalen Büro auszufüllen					
Datum des Eingangs des Akte beim Internationalen Büro:	:nexemp!				



- 1 -

Eingereicht am: 1-7. Dez. 2000.

Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacher Rec'd PCT/PTO 0 2 AUG 2001

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0.

5

Bei der Herstellung von Zement werden als Ausgangsstoffe kalkige und tonige Gesteine, insbesondere Kalksteine und Kalkmergel eingesetzt und zu Zementklinker gebrannt. Der in den 10 Ausgangsstoffen enthaltene Kalk wird vollständig an Kieselsäuretonerde und gegebenenfalls Eisen gebunden, wodurch die für Portlandzementklinker üblichen Zementmineralien, wie Alit, Belit, Brownmillerit und Glas, gebildet werden. Um bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von etwa 1350° C die ge-15 wünschte Sinterung zu Zementklinker zu gewährleisten, sind verhältnismäßig hochwertige Ausgangsstoffe und insbesondere hoch kalkhältiger Kalkmergel erforderlich. Derartiger Kalkmergel, welcher üblicherweise eine Basizität zwischen 3 und 4 aufweist und neben Kalk SiO2, Al2O3 und Eisenoxide enthält, 20 kommt aber in der Natur nicht nur als relativ hochwertiger und weitestgehend reiner Kalkmergel, sondern vielmehr in wesentlich höheren Mengen als gewöhnlicher bzw. minderwertiger Mergel vor. Der Mergel mit wesentlich größerer Verbreitung zeichnet sich durch Basizitäten zwischen 0,8 und 2 aus und 25 wird häufig auch als toniger Mergel vorgefunden. Diese vergleichsweise minderwertigen Ausgangsprodukte, die eine wesentlich höhere Verbreitung aufweisen, lassen sich beim konventionellen Zementherstellungsverfahren nicht ohne aufwendige Reinigung und Anreicherungen des Kalkgehaltes einsetzen und 30 stehen als billiges Rohmaterial in großen Mengen zur Verfügung.

Schlackenzemente und insbesondere Hochofenschlackenzemente weisen gleichfalls hydraulische Eigenschaften auf und es wurde bereits gezeigt, daß metallurgische Schlacken durch Optimierung der Schlackenchemie und insbesondere durch Einstellung der



Basizität und des Aluminatgehaltes sowie durch spezielle Aktivierung soweit verbessert werden können, daß sie einer Festigkeitsentwicklung im Beton entsprechen und dem Klinkerzement zumindest gleichwertig sind.

5

10

15

20

25

30

35

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, weit verbreitete und billige Rohmaterialmergel mit geringerer Basizität wirtschaftlich zur Herstellung von Schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzement nutzbar zu machen, wobei gleichzeitig die gewünschten Produkteigenschaften in hohem Maß den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird. Das Kalzinieren ist eine endotherme Reaktion, während das Schmelzen eine exotherme Reaktion darstellt. Dadurch, daß toniger Mergel, d.h. relativ geringwertiger Mergel, mit höherem Al₂O₃-Gehalt oder eine Mischung aus minderwertigem Mergel und Ton mit einer Basizität von unter 2 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird, wird zunächst sichergestellt, daß die hohen Mengen an beim Kalzinieren freigesetztem CO2 nicht auf bei der Zementherstellung üblicherweise erforderlichen Temperaturen für die Sinterung aufgewärmt werden müssen. Die Kalzination der Hydrat-, Schwefel- und Karbonatverbindungen wird somit bei vergleichsweise niedrigerer Temperatur durchgeführt, sodaß die großen freiwerdenden Gasmengen bei entsprechend niederem Temperaturniveau anfallen, wodurch der thermische Wirkungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert wird. Aufgrund der relativ geringen Reinheit der eingesetzten Ausgangsstoffe erfolgt die Kalzination bereits bei tieferen Temperaturen als dies bei hochreinen Kalziumkarbonaten der Fall wäre. Dadurch, daß anschließend das



erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird, stehen alle Möglichkeiten der nachträglichen Korrektur der Schmelzenzusammensetzung zur Verfügung und es gelingt durch entsprechende Granulierung der Schmelze den gewünschten Glasanteil sicherzustellen und zu gewährleisten, daß bei der Abkühlung eine unerwünschte Kristallisation weitestgehend vermieden werden kann. Die Trocknung, Vorwärmung und Kalzinierung in einer ersten Verfahrensstufe bei entsprechend tieferer Temperatur erlaubt es darüberhinaus im Vergleich zu bekannten Zementklinkersinterverfahren mit wesentlich grobkörnigerem Einsatzgut zu arbeiten, sodaß die Rohgutaufbereitung und insbesondere eine Mahlung in der Regel nicht erforderlich ist, sondern lediglich ein Feinbrechen des groben Einsatzgutes durchgeführt werden muß. Das erfindungsgemäße Verfahren weist auch einen wesentlich geringeren Wärmebedarf auf, als das Klinkerverfahren.

10

15

.35

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe in einem SchwebegasWärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder
einem Wirbelschicht- oder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen
wird. In besonders vorteilhafter Weise kann hiebei ein
Schwebegas-Wärmetauscher verwendet werden, wobei insbesondere
dann, wenn in der ersten Stufe ein Drehrohrofen oder Schachtofen eingesetzt wird, die Körnigkeit des Einsatzgutes noch
gröber gewählt werden kann und beispielsweise Einsatzgut mit
Korngrößen bis 40 mm ohne weiteres getrocknet, vorgewärmt und
kalziniert werden kann.

In besonders vorteilhafter Weise wird die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidationsreaktor vorgenommen, wobei im Falle der Verwendung eines Einschmelz-Oxidationsreaktors auch eine Schlackenschaumbildung vorteilhaft sein kann.



Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist aber nun die Einstellung der Schlackenbasizität der Zielschlacke, wobei hier in vorteilhafter Weise so vorgegangen wird, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO2 zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird. Bei gleichzeitiger Ansteuerung eines Al2O3-Gehaltes zwischen 6 und 20 Gew.% kann eine hochwertige synthetische Hochofenschlacke gewonnen werden, wobei diese Al2O3-Gehalte in besonders einfacher Weise durch Einsatz von tonigen Mergeln erzielt werden können. Bei Einsatz von anderen Mergelqualitäten als Hauptkomponente kann mittels Bauxit, Tonen, Flugaschen oder weiteren industriellen Abfallstoffen, wie beispielsweise Rotschlämmen, Krätzen, korundhaltigen Schleifstäuben oder Feuerfest-Ausbruch, die gewünschte Schlackenchemie eingestellt werden.

5

10

15

20

25

3.0

35

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist naturgemäß eine entsprechend rasche Abkühlung, um Kristallbildungen zu behindern. Je nach Basizität der Schlacke zeichnet sich die Schlacke durch unterschiedliche Viskositäten aus, wobei insbesondere bei Basizitäten über 1,4 die Schlacke relativ hoch viskos wird und in konventionellen Granulationsverfahren, wie beispielsweise bei einem Granulieren in Heißwasser, die Kristallbildung nicht mehr zuverlässig verhindert werden kann. Mit Vorteil wird daher im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so vorgegangen, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht wird. Die Sprühgranulation, bei welcher die Abkühlung der schmelzflüssigen Tröpfchen zumeist durch Eindüsen von Wasser oder Wasserdampf erfolgt, kann noch dadurch wesentlich verbessert werden, daß zusätzlich Kohlenwasserstoff in den Sprühgranulator eingedüst wird. Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoff entzieht den versprühten Tröpfchen Wärme mit einem Kühlgradienten von 10^4 bis 10^5 K/s, wobei gleichzeitig hochwertiges Synthesegas gebildet wird, welches, wie es einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, in der ersten



- 5 -

Verfahrensstufe verbrannt werden kann, da hier der eigentliche Wärmebedarf für die Kalzination anfällt.

Da aufgrund der relativ geringen Reinheit der Ausgangsstoffe die Kalzination bei relativ tiefen Temperaturen erfolgt, wird mit Vorteil das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von 100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

In der zweiten Verfahrensstufe, in welcher die Schlacke geschmolzen wird, um in der Folge unter Ausbildung der glasigen Konsistenz erstarrt zu werden, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß bei Endtemperaturen zwischen 1450° und 1550° C gearbeitet wird.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß eine aufwendige Rohgutaufbereitung entbehrlich ist und insbesondere eine Mahlung der Ausgangsstoffe nicht erforderlich ist. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.

25

30

35

20

5

10

15

Zur weiteren Verbesserung der zementtechnologischen Eigenschaft kann erfindungsgemäß so vorgegangen werden, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung zugesetzt wird. Da im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Schlackenschmelze hergestellt wird, gelingt es auf die Art und Weise den im By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung enthaltenen hohen Alkaligehalt in die Schmelze einzubringen, wobei ein auf diese Weise gebildetes Produkt besonders reaktiv ist und sich durch hohe Frühfestigkeiten auszeichnet. Klinkerrohmaterialien, wie sie im üblichen Zementherstellungsverfahren zum Einsatz gelangen, zeichnen sich in aller Regel durch hohen Alkaligehalt aus und die Verarbeitung derartig alkalireicher



Rohmaterialien stellt in der Regel ein Entsorgungsproblem dar, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden kann. Vorteilhaft ist auch der Einsatz weiterer industrieller, alkalihaltiger Abfallstoffe, z.B. aus der Papier- und Zellstoffherstellung, welche auch teilweise hohen Al₂O₃-Anteil aufweisen, sowie von Organika wie Lignin, deren Heizwert genützt werden kann.

Wenn die Schmelze einer konventionellen Wassergranulation unterworfen werden soll, muß die Basizität auf unter 1,4 abgesenkt werden, wobei in diesen Fällen der Al₂O₃-Gehalt der Zielschlacke entsprechend angehoben werden muß, um klinkerähnlichen Festigkeitsverlauf des Endproduktes zu erzielen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens stört auch der Einsatz von Einsatzmaterialen mit erhöhten Dolomitanteilen nicht, wobei mit Vorteil lediglich dafür Sorge getragen wird, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird. Bis zu diesen Mengen kann Magnesiumoxid die Granulierbarkeit aufgrund der Verringerung der Schlackenviskosität verbessern, was zu einem höheren Anteil an amorphen bzw. glasigen Partikeln führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von 25 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

5

Aus den Einsatzmaterialien Mergel und Ton wird eine Mergel30 schlacke hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wiesen folgende
Richtanalyse auf:



Komponente (%)	Mergel	Ton
Glühverlust	32,5	12,5
SiO ₂	23	46
Al ₂ O ₃	4	24
Fe ₂ O ₃	2	15
CaO	33	0,72
MgO	3	0,33
SO3	1	_
к20	0,5	-
Na ₂ O	0,2	0,1
TiO2	0,4	1
Summe	99,6	99,7
C/S	1,4348	0,0157

Den Ausgangsmaterialien wurde Klinkerofen-By-Pass-Staub zugesetzt, wodurch die Frühfestigkeit der Mergelschlacke signifikant gesteigert werden konnte.

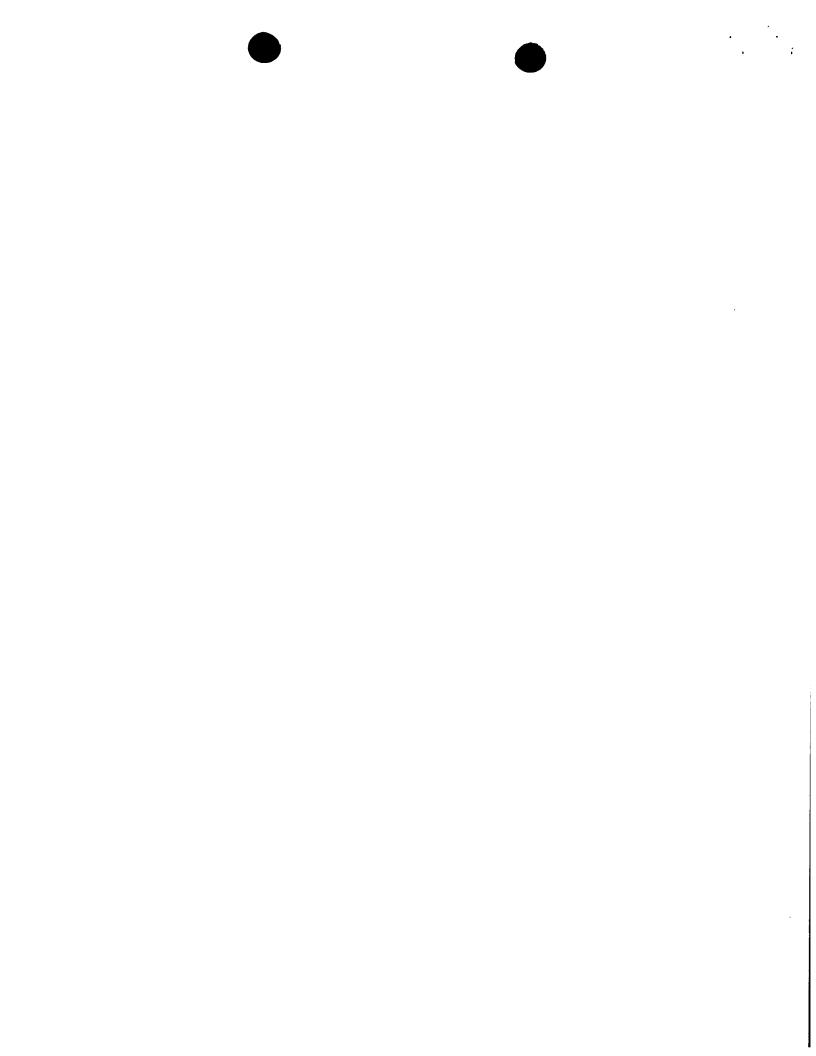
Zur Einstellung der Schlackenbasizität CaO/SiO2 auf unter 1,4, um eine konventionelle Wassergranulation einzusetzen, wurde der Mischungsanteil der beiden Komponenten wie folgt ermittelt, wobei eine Zielbasizität von 1,1 angestrebt wurde:

Mergelanteil (x) =
$$\frac{(\text{C/S}) \cdot \text{SiO}_2 \text{ (Ton)} - \text{CaO (Ton)}}{\text{CaO (Mergel)} - (\text{C/S}) \cdot \text{SiO}_2 \text{ (Mergel)}}$$

$$\frac{1,1 \cdot 46 - 0,72}{33 - 1,1 \cdot 23} = 6,48$$

10

20 Ein Teil Ton wurde somit mit 6,48 Teilen Mergel vermischt, sodaß sich eine Mischung aus 86,6 Gew.% Mergel und 13,4 Gew.% Ton ergab. Die Rohmischung für die geplante Mergelschlacke wies hierauf die nachfolgende Zusammensetzung auf:



Mergelschlacke			
Komponente	Anteil (%)		
SiO ₂	37,4		
Al ₂ O ₃	9,6		
Fe ₂ O ₃	5		
Ca0	41,2		
MgO	3,8		
SO3	1,2		
К2О	0,6		
Na ₂ O	0,3		
TiO2	0,7		
Summe	99,8		
C/S	1,1		

Nach einem Trocknen bei 100° bis 210° C, einem Vorwärmen bei 210° bis 600° C und einem Kalzinieren bei 600° bis 950° C wurde das getrocknete und kalzinierte Produkt aus einem Schwebegas-Wärmetauscher abgezogen und in einen Schmelzzyklon eingebracht. Im Schmelzzyklon wurde die Temperatur zwischen 1450° und 1550° C eingestellt, worauf die Schmelze in Heißwasser granuliert wurde.

10

15

20

5

Im Schwebegas-Wärmetauscher kann zur Verringerung der Stickoxidanteil auch eine gestufte Nachverbrennung durch Einblasen
von Verbrennungsluft stattfinden, wodurch der thermische Wirkungsgrad verbessert wird. Der im Schmelzzyklon eingesetzte
Brennstoff wurde bei einer alternativen Verfahrensführung, bei
welcher die Schmelze in einen Sprühgranulator ausgestoßen
wird, durch Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei der Granulation gebildet, wobei das gebildete Spaltgas bzw. Synthesegas
als Brennstoff gemeinsam mit Luft im Schmelzzyklon eingesetzt
wurde. Außerdem wurde bei dieser Granuliermethode das
Schlacken-Eisenoxid praktisch vollständig metallisiert und
durch anschließende Magnetscheidung der Schlacke abgetrennt.

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Drehrohrofens in der ersten Verfahrensstufe und eines Herdofens in der zweiten Verfahrensstufe wurde fein gebrochener Mergel mit Stückgrößen um 25 mm eingesetzt. Die Mergelschlacke wies die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Mergelschlacke				
Komponente	Anteil (%)			
SiO ₂	34,6			
Al ₂ O ₃	6			
Fe ₂ O ₃	3			
Ca0	49,6			
MgO	2			
к20	0,7			
Na ₂ 0	0,3			
TiO2	0,6			
Summe	96,8			

10 Aufgrund der relativ hohen Basizität von 1,43 wurde die Schlacke durch Versprühen in einen Sprühgranulator zerkleinert, wodurch ein hoher Feingranulatanteil erzielt wurde. Der hohe Feingranulatanteil zeichnete sich aufgrund der hohen Basizität durch besonders hohe hydraulische Aktivität aus.

15 Eine derartige Schlacke mit einer Basizität von 1,43 konnte mit Heißwasser nicht mehr erfolgreich granuliert werden, da der zementtechnologische wichtige Feinanteil aufgrund der Belit-Kristall-Bildung hydraulisch inaktiv wurde.



Patentansprüche:

- Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0, dadurch gekennzeichnet, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 erste Verfahrensstufe in einem Schwebegas-Wärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder einem Wirbelschicht- oder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, 20 daß die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidationsreaktor vorgenommen wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeich-25 net, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO₂ zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn30 zeichnet, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen
 Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht
 wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von



100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Verfahrensstufe bei Temperaturen zwischen 1450° C und 1550° C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem
 Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung zugesetzt wird.
 - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation unter Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Kühlmittel vorgenommen wird und daß das gebildete Synthesegas in der ersten Verfahrensstufe verbrannt wird.



Zusammenfassung:

Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken

Das Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0 sieht vor, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



T CONTO BRITTATO DE RULLU ERERO TORO I LA PARA RERO BULLO BULLO BULLO DE CORO EL PORTO DE CORO

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/46081 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7: C04B 7/14, 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/A

PCT/AT00/00334

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: A 2143/99 20. Dezember 1999 (20.12.1999) AT

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICK-LUNG GMBH [AT/AT]; Brunnenfelderstrasse 59, A-6700 Lorüns (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred [AT/AT]; Dälmaweg 13, A-6780 Bartholomäberg (AT).
- (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MARL SLAGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON MERGELSCHLACKE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing marl slags and marl slag cements or mixed constituents for mixed cements made of marl with a basicity CaO/SiO_2 of < 2.0. According to the invention, the argillaceous marl or a mixture consisting of marl and clay with a basicity of < 2.0 is, in a first method step, dried, preheated and calcined. In a second step, the resulting product is subsequently melted in a separate smelting furnace at temperatures higher than those used in the first method step, and the melt is then granulated.

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO₂ von <2,0 sieht vor, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von <2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.





WO 01/46081 PCT/AT00/00334

- 1 -

Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacke

10

15

20

25

30

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0.

Bei der Herstellung von Zement werden als Ausgangsstoffe kalkige und tonige Gesteine, insbesondere Kalksteine und Kalkmergel eingesetzt und zu Zementklinker gebrannt. Der in den Ausgangsstoffen enthaltene Kalk wird vollständig an Kieselsäuretonerde und gegebenenfalls Eisen gebunden, wodurch die für Portlandzementklinker üblichen Zementmineralien, wie Alit, Belit, Brownmillerit und Glas, gebildet werden. Um bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von etwa 1350° C die gewünschte Sinterung zu Zementklinker zu gewährleisten, sind verhältnismäßig hochwertige Ausgangsstoffe und insbesondere hoch kalkhältiger Kalkmergel erforderlich. Derartiger Kalkmergel, welcher üblicherweise eine Basizität zwischen 3 und 4 aufweist und neben Kalk SiO2, Al2O3 und Eisenoxide enthält, kommt aber in der Natur nicht nur als relativ hochwertiger und weitestgehend reiner Kalkmergel, sondern vielmehr in wesentlich höheren Mengen als gewöhnlicher bzw. minderwertiger Mergel vor. Der Mergel mit wesentlich größerer Verbreitung zeichnet sich durch Basizitäten zwischen 0,8 und 2 aus und wird häufig auch als toniger Mergel vorgefunden. Diese vergleichsweise minderwertigen Ausgangsprodukte, die eine wesentlich höhere Verbreitung aufweisen, lassen sich beim konventionellen Zementherstellungsverfahren nicht ohne aufwendige Reinigung und Anreicherungen des Kalkgehaltes einsetzen und stehen als billiges Rohmaterial in großen Mengen zur Verfügung.

Schlackenzemente und insbesondere Hochofenschlackenzemente weisen gleichfalls hydraulische Eigenschaften auf und es wurde bereits gezeigt, daß metallurgische Schlacken durch Optimierung der Schlackenchemie und insbesondere durch Einstellung der



PCT/AT00/00334

Basizität und des Aluminatgehaltes sowie durch spezielle Aktivierung soweit verbessert werden können, daß sie einer Festigkeitsentwicklung im Beton entsprechen und dem Klinkerzement zumindest gleichwertig sind.

- 2 -

5

10

15

20

25

30

35

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, weit verbreitete und billige Rohmaterialmergel mit geringerer Basizität wirtschaftlich zur Herstellung von Schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzement nutzbar zu machen, wobei gleichzeitig die gewünschten Produkteigenschaften in hohem Maß den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird. Das Kalzinieren ist eine endotherme Reaktion, während das Schmelzen eine exotherme Reaktion darstellt. Dadurch, daß toniger Mergel, d.h. relativ geringwertiger Mergel, mit höherem Al203-Gehalt oder eine Mischung aus minderwertigem Mergel und Ton mit einer Basizität von unter 2 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird, wird zunächst sichergestellt, daß die hohen Mengen an beim Kalzinieren freigesetztem CO2 nicht auf bei der Zementherstellung üblicherweise erforderlichen Temperaturen für die Sinterung aufgewärmt werden müssen. Die Kalzination der Hydrat-, Schwefel- und Karbonatverbindungen wird somit bei vergleichsweise niedrigerer Temperatur durchgeführt, sodaß die großen freiwerdenden Gasmengen bei entsprechend niederem Temperaturniveau anfallen, wodurch der thermische Wirkungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert wird. Aufgrund der relativ geringen Reinheit der eingesetzten Ausgangsstoffe erfolgt die Kalzination bereits bei tieferen Temperaturen als dies bei hochreinen Kalziumkarbonaten der Fall wäre. Dadurch, daß anschließend das



15

35

erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird, stehen alle Möglichkeiten der nachträglichen Korrektur der Schmelzenzusammensetzung zur Verfügung und es gelingt durch entsprechende Granulierung der Schmelze den gewünschten Glasanteil sicherzustellen und zu gewährleisten, daß bei der Abkühlung eine unerwünschte Kristallisation weitestgehend vermieden werden kann. Die Trocknung, Vorwärmung und Kalzinierung in einer ersten Verfahrensstufe bei entsprechend tieferer Temperatur erlaubt es darüberhinaus im Vergleich zu bekannten Zementklinkersinterverfahren mit wesentlich grobkörnigerem Einsatzgut zu arbeiten, sodaß die Rohgutaufbereitung und insbesondere eine Mahlung in der Regel nicht erforderlich ist, sondern lediglich ein Feinbrechen des groben Einsatzgutes durchgeführt werden muß. Das erfindungsgemäße Verfahren weist auch einen wesentlich geringeren Wärmebedarf auf, als das Klinkerverfahren.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe in einem SchwebegasWärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder
einem Wirbelschicht- oder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen
wird. In besonders vorteilhafter Weise kann hiebei ein
Schwebegas-Wärmetauscher verwendet werden, wobei insbesondere
dann, wenn in der ersten Stufe ein Drehrohrofen oder Schachtofen eingesetzt wird, die Körnigkeit des Einsatzgutes noch
gröber gewählt werden kann und beispielsweise Einsatzgut mit
Korngrößen bis 40 mm ohne weiteres getrocknet, vorgewärmt und
kalziniert werden kann.

In besonders vorteilhafter Weise wird die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidationsreaktor vorgenommen, wobei im Falle der Verwendung eines Einschmelz-Oxidationsreaktors auch eine Schlackenschaumbildung vorteilhaft sein kann.



-4-

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist aber nun die Einstellung der Schlackenbasizität der Zielschlacke, wobei hier in vorteilhafter Weise so vorgegangen wird, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO2 zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird. Bei gleichzeitiger Ansteuerung eines Al2O3-Gehaltes zwischen 6 und 20 Gew.% kann eine hochwertige synthetische Hochofenschlacke gewonnen werden, wobei diese Al2O3-Gehalte in besonders einfacher Weise durch Einsatz von tonigen Mergeln erzielt werden können. Bei Einsatz von anderen Mergelqualitäten als Hauptkomponente kann mittels Bauxit, Tonen, Flugaschen oder weiteren industriellen Abfallstoffen, wie beispielsweise Rotschlämmen, Krätzen, korundhaltigen Schleifstäuben oder Feuerfest-Ausbruch, die gewünschte Schlackenchemie eingestellt werden.

10

15

20

25

30

35

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist naturgemäß eine entsprechend rasche Abkühlung, um Kristallbildungen zu behindern. Je nach Basizität der Schlacke zeichnet sich die Schlacke durch unterschiedliche Viskositäten aus, wobei insbesondere bei Basizitäten über 1,4 die Schlacke relativ hoch viskos wird und in konventionellen Granulationsverfahren, wie beispielsweise bei einem Granulieren in Heißwasser, die Kristallbildung nicht mehr zuverlässig verhindert werden kann. Mit Vorteil wird daher im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so vorgegangen, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht wird. Die Sprühgranulation, bei welcher die Abkühlung der schmelzflüssigen Tröpfchen zumeist durch Eindüsen von Wasser oder Wasserdampf erfolgt, kann noch dadurch wesentlich verbessert werden, daß zusätzlich Kohlenwasserstoff in den Sprühgranulator eingedüst wird. Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoff entzieht den versprühten Tröpfchen Wärme mit einem Kühlgradienten von 10^4 bis 10^5 K/s, wobei gleichzeitig hochwertiges Synthesegas gebildet wird, welches, wie es einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, in der ersten



PCT/AT00/00334

- 5 **-**

Verfahrensstufe verbrannt werden kann, da hier der eigentliche Wärmebedarf für die Kalzination anfällt.

Da aufgrund der relativ geringen Reinheit der Ausgangsstoffe die Kalzination bei relativ tiefen Temperaturen erfolgt, wird mit Vorteil das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von 100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

In der zweiten Verfahrensstufe, in welcher die Schlacke geschmolzen wird, um in der Folge unter Ausbildung der glasigen Konsistenz erstarrt zu werden, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß bei Endtemperaturen zwischen 1450° und 1550° C gearbeitet wird.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß eine aufwendige Rohgutaufbereitung entbehrlich ist und insbesondere eine Mahlung der Ausgangsstoffe nicht erforderlich ist. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.

25

30

35

10

15

20

Zur weiteren Verbesserung der zementtechnologischen Eigenschaft kann erfindungsgemäß so vorgegangen werden, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung zugesetzt wird. Da im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Schlackenschmelze hergestellt wird, gelingt es auf die Art und Weise den im By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung enthaltenen hohen Alkaligehalt in die Schmelze einzubringen, wobei ein auf diese Weise gebildetes Produkt besonders reaktiv ist und sich durch hohe Frühfestigkeiten auszeichnet. Klinkerrohmaterialien, wie sie im üblichen Zementherstellungsverfahren zum Einsatz gelangen, zeichnen sich in aller Regel durch hohen Alkaligehalt aus und die Verarbeitung derartig alkalireicher



Rohmaterialien stellt in der Regel ein Entsorgungsproblem dar, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden kann. Vorteilhaft ist auch der Einsatz weiterer industrieller, alkalihaltiger Abfallstoffe, z.B. aus der Papier- und Zellstoffherstellung, welche auch teilweise hohen Al203-Anteil aufweisen, sowie von Organika wie Lignin, deren Heizwert genützt werden kann.

Wenn die Schmelze einer konventionellen Wassergranulation unterworfen werden soll, muß die Basizität auf unter 1,4 abgesenkt werden, wobei in diesen Fällen der Al₂O₃-Gehalt der Zielschlacke entsprechend angehoben werden muß, um klinkerähnlichen Festigkeitsverlauf des Endproduktes zu erzielen.

15 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens stört auch der Einsatz von Einsatzmaterialen mit erhöhten Dolomitanteilen nicht, wobei mit Vorteil lediglich dafür Sorge getragen wird, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird. Bis zu diesen Mengen kann Magnesiumoxid die Granulierbarkeit aufgrund der Verringerung der Schlackenviskosität verbessern, was zu einem höheren Anteil an amorphen bzw. glasigen Partikeln führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von 25 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Aus den Einsatzmaterialien Mergel und Ton wird eine Mergel-30 schlacke hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wiesen folgende Richtanalyse auf:

			•
	·		

15

Komponente (%)	Mergel	Ton
Glühverlust	32,5	12,5
SiO2	23	46
Al ₂ O ₃	4	24
Fe ₂ O ₃	2	15
Ca0	33	0,72
MgO	3	0,33
SO3	1	-
K20	0,5	_
Na ₂ O	0,2	0,1
TiO2	0,4	1
Summe	99,6	99,7
C/S	1,4348	0,0157

Den Ausgangsmaterialien wurde Klinkerofen-By-Pass-Staub zugesetzt, wodurch die Frühfestigkeit der Mergelschlacke signifikant gesteigert werden konnte.

Zur Einstellung der Schlackenbasizität CaO/SiO2 auf unter 1,4, um eine konventionelle Wassergranulation einzusetzen, wurde der Mischungsanteil der beiden Komponenten wie folgt ermittelt, wobei eine Zielbasizität von 1,1 angestrebt wurde:

Mergelanteil (x) =
$$\frac{(C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Ton)} - CaO \text{ (Ton)}}{CaO \text{ (Mergel)} - (C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Mergel)}}$$

$$\frac{1,1 \cdot 46 - 0,72}{CaO \text{ (Mergel)}} = 6,48$$

33 - 1,1 : 23

20 Ein Teil Ton wurde somit mit 6,48 Teilen Mergel vermischt, sodaß sich eine Mischung aus 86,6 Gew.% Mergel und 13,4 Gew.% Ton ergab. Die Rohmischung für die geplante Mergelschlacke wies hierauf die nachfolgende Zusammensetzung auf:



Mergelschlacke					
Komponente	Anteil (%)				
SiO ₂	37,4				
Al ₂ O ₃	9,6				
Fe2O3	5				
Ca0	41,2				
MgO	3,8				
SO ₃	1,2				
к20	0,6				
Na ₂ O	0,3				
TiO2	0,7				
Summe	99,8				
C/S	1,1				

Nach einem Trocknen bei 100° bis 210° C, einem Vorwärmen bei 210° bis 600° C und einem Kalzinieren bei 600° bis 950° C wurde das getrocknete und kalzinierte Produkt aus einem Schwebegas-Wärmetauscher abgezogen und in einen Schmelzzyklon eingebracht. Im Schmelzzyklon wurde die Temperatur zwischen 1450° und 1550° C eingestellt, worauf die Schmelze in Heißwasser granuliert wurde.

10

15

20

Im Schwebegas-Wärmetauscher kann zur Verringerung der Stickoxidanteil auch eine gestufte Nachverbrennung durch Einblasen
von Verbrennungsluft stattfinden, wodurch der thermische Wirkungsgrad verbessert wird. Der im Schmelzzyklon eingesetzte
Brennstoff wurde bei einer alternativen Verfahrensführung, bei
welcher die Schmelze in einen Sprühgranulator ausgestoßen
wird, durch Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei der Granulation gebildet, wobei das gebildete Spaltgas bzw. Synthesegas
als Brennstoff gemeinsam mit Luft im Schmelzzyklon eingesetzt
wurde. Außerdem wurde bei dieser Granuliermethode das
Schlacken-Eisenoxid praktisch vollständig metallisiert und
durch anschließende Magnetscheidung der Schlacke abgetrennt.

		•

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Drehrohrofens in der ersten Verfahrens-5 stufe und eines Herdofens in der zweiten Verfahrensstufe wurde fein gebrochener Mergel mit Stückgrößen um 25 mm eingesetzt. Die Mergelschlacke wies die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Mergelschlacke				
Komponente	Anteil (%)			
SiO ₂	34,6			
Al ₂ O ₃	6			
Fe ₂ 0 ₃	3			
Ca0	49,6			
Mg0	2			
K20	0,7			
Na ₂ O	0,3			
TiO ₂	0,6			
Summe	96,8			

10 Aufgrund der relativ hohen Basizität von 1,43 wurde die Schlacke durch Versprühen in einen Sprühgranulator zerkleinert, wodurch ein hoher Feingranulatanteil erzielt wurde. Der hohe Feingranulatanteil zeichnete sich aufgrund der hohen Basizität durch besonders hohe hydraulische Aktivität aus.

15 Eine derartige Schlacke mit einer Basizität von 1,43 konnte mit Heißwasser nicht mehr erfolgreich granuliert werden, da der zementtechnologische wichtige Feinanteil aufgrund der Belit-Kristall-Bildung hydraulisch inaktiv wurde.



Patentansprüche:

- 1. Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0, dadurch gekennzeichnet, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
 erste Verfahrensstufe in einem Schwebegas-Wärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder einem Wirbelschichtoder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidations-reaktor vorgenommen wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO2 zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn30 zeichnet, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen
 Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht
 wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-35 zeichnet, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von



20

25

- 11 -

100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Verfahrensstufe bei Temperaturen zwischen 1450° C und 1550° C durchgeführt wird.
 - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klin-15 kerherstellung zugesetzt wird.
 - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird.
 - 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation unter Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Kühlmittel vorgenommen wird und daß das gebildete Synthesegas in der ersten Verfahrensstufe verbrannt wird.



My



PCT

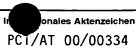
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		lung über die Übermittlung des internationalen
37 487		berichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/AT 00/00334	11/12/2000	20/12/1999
Anmelder		
TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICK	(LUNG GMBH et al.	
		nbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß
Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	emationalen buro upermitteit.	
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	ßt insgesamt <u>2</u> B	lätter.
1 —	_	genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts		
_	rnationale Recherche auf der Grundla	ge der internationalen Anmeldung in der Sprache
	ereicht wurde, sofern unter diesem Po	
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b)) (Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen
	n Anmeldung offenbarten Nucleotid - equenzprotokolls durchgeführt worde	und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale
	dung in Schriflicher Form enthalten is	
zusammen mit der internatio	onalen Anmeldung in computerlesbare	er Form eingereicht worden ist.
bei der Behörde nachträglicl	n in schriftlicher Form eingereicht word	den ist.
bei der Behörde nachträglich	n in computerlesbarer Form eingereich	nt worden ist.
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung i	nträglich eingereichte schriftliche Sequ m Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurd	ıenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der de vorgelegt.
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßten Informa	ationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht recherchierbar er	wiesen (siehe Feld I).
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).	
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	duna	
l —	ereichte Wortlaut genehmigt.	
<u> </u>	Behörde wie folgt festgesetzt:	
·		
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung		
1 1 1 1 1	ereichte Wortlaut genehmigt.	
wurde der Wortlaut nach Re	innerhalb eines Monats nach dem Da	nen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der atum der Absendung dieses internationalen
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen is		fentlichen: Abb. Nr
wie vom Anmelder vorgesch	lagen	X keine der Abb.
weil der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschlagen hat.	
weil diese Abbildung die Erfi	indung besser kennzeichnet.	



INTERNATIONALER BECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C04B7/14 C04B7/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO4B Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie^o Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 23 22 889 A (HESSLING HEINZ WILHELM) 1 - 328. November 1974 (1974-11-28) Ansprüche FR 2 318 834 A (PERLMOOSER ZEMENTWERKE AG) Α 1 - 3.818. Februar 1977 (1977-02-18) Ansprüche 1-3,8 WO 98 45218 A (EDLINGER ALFRED ; HOLDERBANK Α FINANC GLARUS (CH)) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Α **GB 356 144 A (KARL BIEHL)** 2. September 1931 (1931-09-02) Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 5. Juni 2001 12/06/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk

Daeleman, P

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

n on patent family members

PCT/AT 00/00334

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2322889	Α	28-11-1974	NONE	
FR 2318834	 А	18-02-1977	AT 353156 B	25-10-1979
			AT 370061 B	25-02-1983
			AR 208610 A	15-02-1977
			AT 565275 A	15-03-1979
			BE 844400 A	16-11-1976
			BR 7604762 A	02-08-1977
			DE 2632691 A	10-02-1977
			ES 450427 A	16-11-1977
			GB 1533125 A	22-11-1978
			HU 172997 B	28-01-1979
			IT 1066590 B	12-03-1985
			JP 52090527 A	29-07-1977
			RO 72147 A	24-11-1981
			SE 7608281 A	23-01-1977
			US 4083730 A	11-04-1978
			AT 661475 A	15-07-1982
WO 9845218	Α	15-10-1998	AT 404723 B	25-02-1999
			AT 61197 A	15-06-1998
			AU 725892 B	26-10-2000
			AU 6384698 A	30-10-1998
			BG 62883 B	31-10-2000
			BG 103052 A	30-09-1999
			BR 9804812 A	14-12-1999
			CN 1229404 T CZ 9804244 A	22-09-1999
				14-07-1999
			EP 0923506 A HR 980137 A	23-06-1999
			JP 2000505776 T	28-02-1999 16-05-2000
			SK 168098 A	11-06-1999
			TR 9802561 T	21-10-1999
			US 6139621 A	31-10-2000
			ZA 9802824 A	05-10-1998
GB 356144	 А	02-09-1931	NONE	



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/46081 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation7: C04B 7/14, 7/00
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT00/00334

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 2143/99

20. Dezember 1999 (20.12.1999) AT

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICK-LUNG GMBH [AT/AT]; Brunnenfelderstrasse 59, A-6700 Lorüns (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred [AT/AT]; Dälmaweg 13, A-6780 Bartholomäberg (AT).
- (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.; Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MARL SLAGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON MERGELSCHLACKE

- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing marl slags and marl slag cements or mixed constituents for mixed cements made of marl with a basicity CaO/SiO₂ of < 2.0. According to the invention, the argillaceous marl or a mixture consisting of marl and clay with a basicity of < 2.0 is, in a first method step, dried, preheated and calcined. In a second step, the resulting product is subsequently melted in a separate smelting furnace at temperatures higher than those used in the first method step, and the melt is then granulated.
- (57) Zusammenfassung: Das Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO₂ von <2,0 sieht vor, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von <2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.



VO 01/46081

Ç

WO 01/46081 PCT/AT00/00334

- 1 -

Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacke

5

35

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0.

Bei der Herstellung von Zement werden als Ausgangsstoffe kalkige und tonige Gesteine, insbesondere Kalksteine und Kalkmergel eingesetzt und zu Zementklinker gebrannt. Der in den 10 Ausgangsstoffen enthaltene Kalk wird vollständig an Kieselsäuretonerde und gegebenenfalls Eisen gebunden, wodurch die für Portlandzementklinker üblichen Zementmineralien, wie Alit, Belit, Brownmillerit und Glas, gebildet werden. Um bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von etwa 1350° C die ge-15 wünschte Sinterung zu Zementklinker zu gewährleisten, sind verhältnismäßig hochwertige Ausgangsstoffe und insbesondere hoch kalkhältiger Kalkmergel erforderlich. Derartiger Kalkmergel, welcher üblicherweise eine Basizität zwischen 3 und 4 20 aufweist und neben Kalk SiO2, Al2O3 und Eisenoxide enthält, kommt aber in der Natur nicht nur als relativ hochwertiger und weitestgehend reiner Kalkmergel, sondern vielmehr in wesentlich höheren Mengen als gewöhnlicher bzw. minderwertiger Mergel vor. Der Mergel mit wesentlich größerer Verbreitung zeichnet sich durch Basizitäten zwischen 0,8 und 2 aus und 25 wird häufig auch als toniger Mergel vorgefunden. Diese vergleichsweise minderwertigen Ausgangsprodukte, die eine wesentlich höhere Verbreitung aufweisen, lassen sich beim konventionellen Zementherstellungsverfahren nicht ohne aufwendige Rei-30 nigung und Anreicherungen des Kalkgehaltes einsetzen und stehen als billiges Rohmaterial in großen Mengen zur Verfügung.

Schlackenzemente und insbesondere Hochofenschlackenzemente weisen gleichfalls hydraulische Eigenschaften auf und es wurde bereits gezeigt, daß metallurgische Schlacken durch Optimierung der Schlackenchemie und insbesondere durch Einstellung der

WO 01/46081 PCT/AT00/00334

- 2 -

Basizität und des Aluminatgehaltes sowie durch spezielle Aktivierung soweit verbessert werden können, daß sie einer Festigkeitsentwicklung im Beton entsprechen und dem Klinkerzement zumindest gleichwertig sind.

5

10

15

20

25

30

35

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, weit verbreitete und billige Rohmaterialmergel mit geringerer Basizität wirtschaftlich zur Herstellung von Schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzement nutzbar zu machen, wobei gleichzeitig die gewünschten Produkteigenschaften in hohem Maß den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird. Das Kalzinieren ist eine endotherme Reaktion, während das Schmelzen eine exotherme Reaktion darstellt. Dadurch, daß toniger Mergel, d.h. relativ geringwertiger Mergel, mit höherem Al2O3-Gehalt oder eine Mischung aus minderwertigem Mergel und Ton mit einer Basizität von unter 2 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird, wird zunächst sichergestellt, daß die hohen Mengen an beim Kalzinieren freigesetztem CO2 nicht auf bei der Zementherstellung üblicherweise erforderlichen Temperaturen für die Sinterung aufgewärmt werden müssen. Die Kalzination der Hydrat-, Schwefel- und Karbonatverbindungen wird somit bei vergleichsweise niedrigerer Temperatur durchgeführt, sodaß die großen freiwerdenden Gasmengen bei entsprechend niederem Temperaturniveau anfallen, wodurch der thermische Wirkungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert wird. Aufgrund der relativ geringen Reinheit der eingesetzten Ausgangsstoffe erfolgt die Kalzination bereits bei tieferen Temperaturen als dies bei hochreinen Kalziumkarbonaten der Fall wäre. Dadurch, daß anschließend das

10

15

erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird, stehen alle Möglichkeiten der nachträglichen Korrektur der Schmelzenzusammensetzung zur Verfügung und es gelingt durch entsprechende Granulierung der Schmelze den gewünschten Glasanteil sicherzustellen und zu gewährleisten, daß bei der Abkühlung eine unerwünschte Kristallisation weitestgehend vermieden werden kann. Die Trocknung, Vorwärmung und Kalzinierung in einer ersten Verfahrensstufe bei entsprechend tieferer Temperatur erlaubt es darüberhinaus im Vergleich zu bekannten Zementklinkersinterverfahren mit wesentlich grobkörnigerem Einsatzgut zu arbeiten, sodaß die Rohgutaufbereitung und insbesondere eine Mahlung in der Regel nicht erforderlich ist, sondern lediglich ein Feinbrechen des groben Einsatzgutes durchgeführt werden muß. Das erfindungsgemäße Verfahren weist auch einen wesentlich geringeren Wärmebedarf auf, als das Klinkerverfahren.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe in einem SchwebegasWärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder
einem Wirbelschicht- oder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen
wird. In besonders vorteilhafter Weise kann hiebei ein
Schwebegas-Wärmetauscher verwendet werden, wobei insbesondere
dann, wenn in der ersten Stufe ein Drehrohrofen oder Schachtofen eingesetzt wird, die Körnigkeit des Einsatzgutes noch
gröber gewählt werden kann und beispielsweise Einsatzgut mit
Korngrößen bis 40 mm ohne weiteres getrocknet, vorgewärmt und
kalziniert werden kann.

In besonders vorteilhafter Weise wird die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidationsreaktor vorgenommen, wobei im Falle der Verwendung eines Einschmelz-Oxidationsreaktors auch eine Schlackenschaumbildung vorteilhaft sein kann.

10

15

20

25

30

35

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist aber nun die Einstellung der Schlackenbasizität der Zielschlacke, wobei hier in vorteilhafter Weise so vorgegangen wird, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO2 zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird. Bei gleichzeitiger Ansteuerung eines Al2O3-Gehaltes zwischen 6 und 20 Gew.% kann eine hochwertige synthetische Hochofenschlacke gewonnen werden, wobei diese Al2O3-Gehalte in besonders einfacher Weise durch Einsatz von tonigen Mergeln erzielt werden können. Bei Einsatz von anderen Mergelqualitäten als Hauptkomponente kann mittels Bauxit, Tonen, Flugaschen oder weiteren industriellen Abfallstoffen, wie beispielsweise Rotschlämmen, Krätzen, korundhaltigen Schleifstäuben oder Feuerfest-Ausbruch, die gewünschte Schlackenchemie eingestellt werden.

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten zementtechnologischen Eigenschaften ist naturgemäß eine entsprechend rasche Abkühlung, um Kristallbildungen zu behindern. Je nach Basizität der Schlacke zeichnet sich die Schlacke durch unterschiedliche Viskositäten aus, wobei insbesondere bei Basizitäten über 1,4 die Schlacke relativ hoch viskos wird und in konventionellen Granulationsverfahren, wie beispielsweise bei einem Granulieren in Heißwasser, die Kristallbildung nicht mehr zuverlässig verhindert werden kann. Mit Vorteil wird daher im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so vorgegangen, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht wird. Die Sprühgranulation, bei welcher die Abkühlung der schmelzflüssigen Tröpfchen zumeist durch Eindüsen von Wasser oder Wasserdampf erfolgt, kann noch dadurch wesentlich verbessert werden, daß zusätzlich Kohlenwasserstoff in den Sprühgranulator eingedüst wird. Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoff entzieht den versprühten Tröpfchen Wärme mit einem Kühlgradienten von 10^4 bis 10^5 K/s, wobei gleichzeitig hochwertiges Synthesegas gebildet wird, welches, wie es einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, in der ersten WO 01/46081 PCT/AT00/00334

- 5 -

Verfahrensstufe verbrannt werden kann, da hier der eigentliche Wärmebedarf für die Kalzination anfällt.

Da aufgrund der relativ geringen Reinheit der Ausgangsstoffe die Kalzination bei relativ tiefen Temperaturen erfolgt, wird mit Vorteil das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von 100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

In der zweiten Verfahrensstufe, in welcher die Schlacke geschmolzen wird, um in der Folge unter Ausbildung der glasigen Konsistenz erstarrt zu werden, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß bei Endtemperaturen zwischen 1450° und 1550° C gearbeitet wird.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß eine aufwendige Rohgutaufbereitung entbehrlich ist und insbesondere eine Mahlung der Ausgangsstoffe nicht erforderlich ist. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.

25

30

35

10

15

20

Zur weiteren Verbesserung der zementtechnologischen Eigenschaft kann erfindungsgemäß so vorgegangen werden, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung zugesetzt wird. Da im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Schlackenschmelze hergestellt wird, gelingt es auf die Art und Weise den im By-Pass-Staub aus der Klinkerherstellung enthaltenen hohen Alkaligehalt in die Schmelze einzubringen, wobei ein auf diese Weise gebildetes Produkt besonders reaktiv ist und sich durch hohe Frühfestigkeiten auszeichnet. Klinkerrohmaterialien, wie sie im üblichen Zementherstellungsverfahren zum Einsatz gelangen, zeichnen sich in aller Regel durch hohen Alkaligehalt aus und die Verarbeitung derartig alkalireicher

5

Rohmaterialien stellt in der Regel ein Entsorgungsproblem dar, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden kann. Vorteilhaft ist auch der Einsatz weiterer industrieller, alkalihaltiger Abfallstoffe, z.B. aus der Papier- und Zellstoffherstellung, welche auch teilweise hohen Al₂O₃-Anteil aufweisen, sowie von Organika wie Lignin, deren Heizwert genützt werden kann.

Wenn die Schmelze einer konventionellen Wassergranulation unterworfen werden soll, muß die Basizität auf unter 1,4 abgesenkt werden, wobei in diesen Fällen der Al₂O₃-Gehalt der Zielschlacke entsprechend angehoben werden muß, um klinkerähnlichen Festigkeitsverlauf des Endproduktes zu erzielen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens stört auch der Einsatz von Einsatzmaterialen mit erhöhten Dolomitanteilen nicht, wobei mit Vorteil lediglich dafür Sorge getragen wird, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird. Bis zu diesen Mengen kann Magnesiumoxid die Granulierbarkeit aufgrund der Verringerung der Schlackenviskosität verbessern, was zu einem höheren Anteil an amorphen bzw. glasigen Partikeln führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von 25 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Aus den Einsatzmaterialien Mergel und Ton wird eine Mergel-30 schlacke hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wiesen folgende Richtanalyse auf:

10

15

Komponente (%)	Mergel	Ton
Glühverlust	32,5	12,5
SiO ₂	23	46
Al ₂ O ₃	4	24
Fe ₂ O ₃	2	15
Ca0	33	0,72
MgO	3	0,33
S03	1	_
K20	0,5	-
Na ₂ O	0,2	0,1
TiO2	0,4	· 1
Summe	99,6	99,7
C/S	1,4348	0,0157

Den Ausgangsmaterialien wurde Klinkerofen-By-Pass-Staub zugesetzt, wodurch die Frühfestigkeit der Mergelschlacke signifikant gesteigert werden konnte.

Zur Einstellung der Schlackenbasizität CaO/SiO2 auf unter 1,4, um eine konventionelle Wassergranulation einzusetzen, wurde der Mischungsanteil der beiden Komponenten wie folgt ermittelt, wobei eine Zielbasizität von 1,1 angestrebt wurde:

Mergelanteil (x) =
$$\frac{(C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Ton)} - CaO \text{ (Ton)}}{CaO \text{ (Mergel)} - (C/S) \cdot SiO_2 \text{ (Mergel)}}$$

$$\frac{1,1 \cdot 46 - 0,72}{33 - 1,1 : 23} = 6,48$$

20 Ein Teil Ton wurde somit mit 6,48 Teilen Mergel vermischt, sodaß sich eine Mischung aus 86,6 Gew.% Mergel und 13,4 Gew.% Ton ergab. Die Rohmischung für die geplante Mergelschlacke wies hierauf die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Mergelschlacke					
Komponente	Anteil (%)				
SiO ₂	37,4				
Al ₂ O ₃	9,6				
Fe ₂ O ₃	5				
CaO	41,2				
MgO	3,8				
SO3	1,2				
к20	0,6				
Na ₂ O	0,3				
TiO2	0,7				
Summe	99,8				
C/S	1,1				

Nach einem Trocknen bei 100° bis 210° C, einem Vorwärmen bei 210° bis 600° C und einem Kalzinieren bei 600° bis 950° C wurde das getrocknete und kalzinierte Produkt aus einem Schwebegas-Wärmetauscher abgezogen und in einen Schmelzzyklon eingebracht. Im Schmelzzyklon wurde die Temperatur zwischen 1450° und 1550° C eingestellt, worauf die Schmelze in Heißwasser granuliert wurde.

10

15

20

Im Schwebegas-Wärmetauscher kann zur Verringerung der Stickoxidanteil auch eine gestufte Nachverbrennung durch Einblasen
von Verbrennungsluft stattfinden, wodurch der thermische Wirkungsgrad verbessert wird. Der im Schmelzzyklon eingesetzte
Brennstoff wurde bei einer alternativen Verfahrensführung, bei
welcher die Schmelze in einen Sprühgranulator ausgestoßen
wird, durch Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei der Granulation gebildet, wobei das gebildete Spaltgas bzw. Synthesegas
als Brennstoff gemeinsam mit Luft im Schmelzzyklon eingesetzt
wurde. Außerdem wurde bei dieser Granuliermethode das
Schlacken-Eisenoxid praktisch vollständig metallisiert und
durch anschließende Magnetscheidung der Schlacke abgetrennt.

5

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Drehrohrofens in der ersten Verfahrensstufe und eines Herdofens in der zweiten Verfahrensstufe wurde fein gebrochener Mergel mit Stückgrößen um 25 mm eingesetzt. Die Mergelschlacke wies die nachfolgende Zusammensetzung auf:

Mergelschlacke				
Komponente	Anteil (%)			
SiO ₂	34,6			
Al ₂ O ₃	6 ·			
Fe2O3	3			
Ca0	49,6			
MgO	2			
к20	0,7			
Na ₂ O	0,3			
TiO2	0,6			
Summe	96,8			

10 Aufgrund der relativ hohen Basizität von 1,43 wurde die Schlacke durch Versprühen in einen Sprühgranulator zerkleinert, wodurch ein hoher Feingranulatanteil erzielt wurde. Der hohe Feingranulatanteil zeichnete sich aufgrund der hohen Basizität durch besonders hohe hydraulische Aktivität aus.

15 Eine derartige Schlacke mit einer Basizität von 1,43 konnte

15 Eine derartige Schlacke mit einer Basizität von 1,43 konnte mit Heißwasser nicht mehr erfolgreich granuliert werden, da der zementtechnologische wichtige Feinanteil aufgrund der Belit-Kristall-Bildung hydraulisch inaktiv wurde.

- 10 -

Patentansprüche:

- Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO2 von < 2,0, dadurch gekennzeichnet, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von < 2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verfahrensstufe in einem Schwebegas-Wärmetauscher, einem Drehrohr-, Etagen- oder Schachtofen oder einem Wirbelschichtoder Zyklon-Vorwärmeaggregat vorgenommen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß die zweite Verfahrensstufe in einem Schmelzzyklon, einem Drehrohr- oder Herdofen oder einem Eisenschmelz-Oxidationsreaktor vorgenommen wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeich25 net, daß die Zielschlacke durch Mischen von Mergel und Ton auf eine Basizität CaO/SiO₂ zwischen 0,9 und 1,85 eingestellt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn30 zeichnet, daß die Schmelze bei Basizitäten von > 1,4 in einen
 Granulator, insbesondere einen Dampfgranulator, versprüht
 wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-35 zeichnet, daß die erste Verfahrensstufe bis zu Temperaturen von 950° bis 1000° C geführt wird, wobei bei Temperaturen von

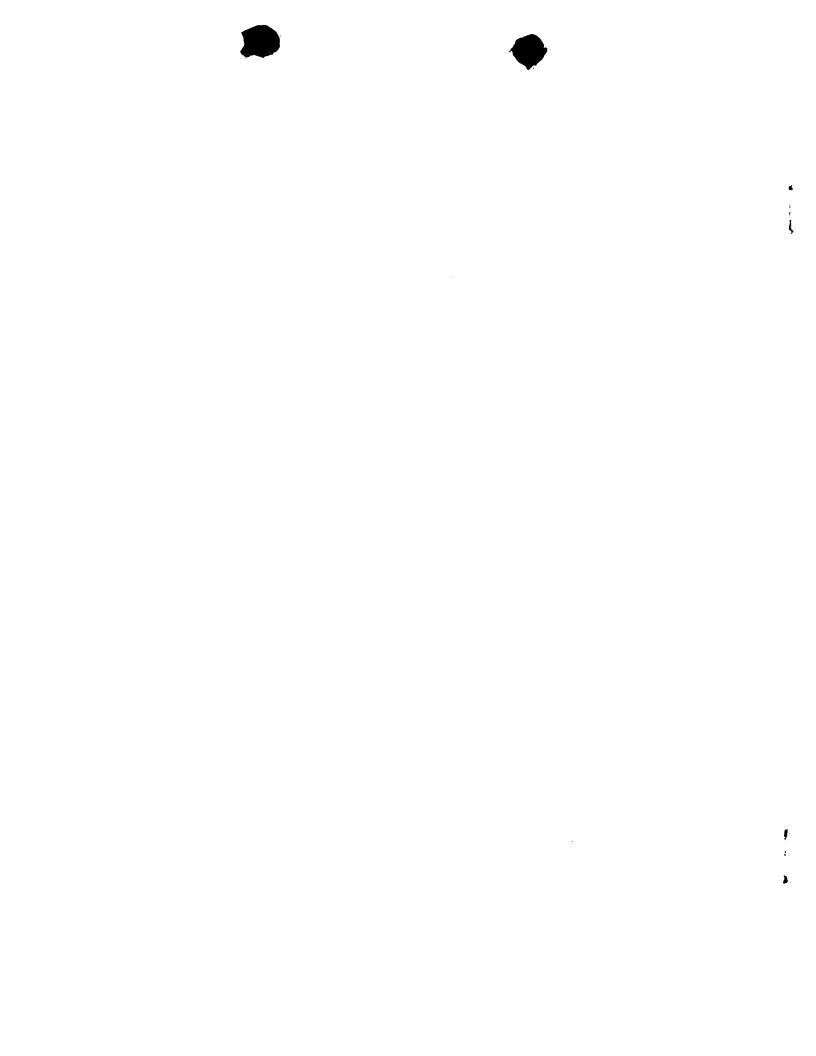
WO 01/46081

20

25

100 bis 210° C getrocknet, von 210° bis 600° C vorgewärmt und bei 600° bis 1000° C kalziniert wird.

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Verfahrensstufe bei Temperaturen zwischen 1450° C und 1550° C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verfahrensstufe mit feingebrochenem
 Mergel einer mittleren Teilchengröße von 20 mm bis 30 mm durchgeführt wird.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial By-Pass-Staub aus der Klin-15 kerherstellung zugesetzt wird.
 - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der MgO-Anteil des Einsatzmateriales auf unter 19 Gew.% eingestellt wird.
 - 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation unter Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Kühlmittel vorgenommen wird und daß das gebildete Synthesegas in der ersten Verfahrensstufe verbrannt wird.



09/890820

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/46081 A3

(51) Internationale Patentklassifikation7: C04B 7/14, 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PC

PCT/AT00/00334

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 2143/99 20. I

20. Dezember 1999 (20.12.1999) AT

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICK-LUNG GMBH [AT/AT]; Brunnenfelderstrasse 59, A-6700 Lorüns (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDLINGER, Alfred [AT/AT]; Dälmaweg 13, A-6780 Bartholomäberg (AT).
- (74) Anwalt: HAFFNER, Thomas, M.: Schottengasse 3a, A-1014 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ,

CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH. GM. KE, LS, MW. MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, Cl, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 6. Dezember 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MARL SLAGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON MERGELSCHLACKE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing marl slags and marl slag cements or mixed constituents for mixed cements made of marl with a basicity CaO/SiO_2 of < 2.0. According to the invention, the argillaceous marl or a mixture consisting of marl and clay with a basicity of < 2.0 is, in a first method step, dried, preheated and calcined. In a second step, the resulting product is subsequently melted in a separate smelting furnace at temperatures higher than those used in the first method step, and the melt is then granulated.

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren zum Herstellen von Mergelschlacken und -schlackenzementen oder Mischkomponenten für Mischzemente aus Mergel mit einer Basizität CaO/SiO₂ von <2,0 sieht vor, daß toniger Mergel oder eine Mischung aus Mergel und Ton mit einer Basizität von <2,0 in einer ersten Verfahrensstufe getrocknet, vorgewärmt und kalziniert wird und daß anschließend das erhaltene Produkt in einer zweiten Verfahrensstufe in einem gesonderten Schmelzofen bei höheren Temperaturen als in der ersten Verfahrensstufe geschmolzen wird und aus der Schmelze granuliert wird.



. **

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. .1ational Application No PCT/AT 00/00334

IPC 7				
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC		
	ocumentation searched (classification system followed by classification CO4B	tion symbols)		
Documental	lion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched	
l	lata base consulted during the international search (name of data baternal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX	ase and, where practical, search terms used	1)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.	
Х	DE 23 22 889 A (HESSLING HEINZ W 28 November 1974 (1974-11-28) claims	ILHELM)	1-3	
A	FR 2 318 834 A (PERLMOOSER ZEMEN 18 February 1977 (1977-02-18) claims 1-3,8	1-3,8		
A	WO 98 45218 A (EDLINGER ALFRED ; HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 15 October 1998 (1998-10-15)			
Α	GB 356 144 A (KARL BIEHL) 2 September 1931 (1931-09-02) 			
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.	
 Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing or priority date and not in conflict with the application or priority date and not in conflict with the application or priority date and not in conflict with the application or the considered to be of particular relevance: "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "E" later document published after the international filing or priority date and not in conflict with the application or priority date and not in conflict with the application or theory underly invention "X" document of particular relevance; the claimed invention involve an inventive step when the document is tall document of particular relevance; the claimed invention involve an inventive step when the document is combined with one or more other succomments, such combination being obvious to a person in the art. "S" document member of the same patent family 		the application but eory underlying the claimed invention to econsidered to coument is taken alone claimed invention iventive step when the ore other such docuus to a person skilled family		
	actual completion of the international search June 2001	Date of mailing of the international se 12/06/2001	шон торол	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Daeleman, P	No. 100 to 100 t	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

h national Application No PCT/AT 00/00334

	ent document in search repor	t	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2	2322889	Α	28-11-1974	NONE	
FR 2	2318834	Α	18-02-1977	AT 353156 B	25-10-1979
				AT 370061 B	25-02-1983
				AR 208610 A	15-02-1977
				AT 565275 A	15-03-1979
				BE 844400 A	16-11-1976
				BR 7604762 A	02-08-1977
				DE 2632691 A	10-02-1977
				ES 450427 A	16-11-1977
				GB 1533125 A	22-11-1978
				HU 172997 B	28-01-1979
				IT 1066590 B	12-03-1985
				JP 52090527 A	29-07-1977
				RO 72147 A	24-11-1981
				SE 7608281 A	23-01-1977
				US 4083730 A	11-04-1978
				AT 661475 A	15-07-1982
WO 9	9845218	Α	15-10-1998	AT 404723 B	25-02-1999
				AT 61197 A	15-06-1998
				AU 725892 B	26-10-2000
				AU 6384698 A	30-10-1998
				BG 62883 B	31-10-2000
				BG 103052 A	30-09-1999
				BR 9804812 A	14-12-1999
				CN 1229404 T	22-09-1999
				CZ 9804244 A EP 0923506 A	14-07-1999
					23-06-1999
				HR 980137 A JP 2000505776 T	28-02-1999
					16-05-2000
					11-06-1999
				 	21-10-1999
				US 6139621 A ZA 9802824 A	31-10-2000
					05-10-1998
GB 3	56144	Α	02-09-1931	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

h nationales Aktenzeichen PCT/AT 00/00334

			
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C04B7/14 C04B7/00		
Nach der In	iternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
	nter Mindestprütstoff (Klassifikalionssystem und Klassifikalionssymbo C04B	ole)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
l	er internationalen Recherche konsultierle elektronische Datenbank (Niternal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 22 889 A (HESSLING HEINZ WI 28. November 1974 (1974-11-28) Ansprüche	LHELM)	1-3
A	FR 2 318 834 A (PERLMOOSER ZEMENT 18. Februar 1977 (1977-02-18) Ansprüche 1-3,8	1-3,8	
A	WO 98 45218 A (EDLINGER ALFRED ; FINANC GLARUS (CH)) 15. Oktober 1998 (1998-10-15)		
А	GB 356 144 A (KARL BIEHL) 2. September 1931 (1931-09-02)		
┌ wei	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
entr	nehmen		
"A" Veröffe aber i "E" älteres	entlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der
"L" Veröffe schei ander	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedei kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedei	chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung
ausge "O" Veröffe eine I "P" Veröffe	eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	kann nicht als auf erfinderischer Tätigl werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
dem t	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber Absendedatum des internationalen Re	
	5. Juni 2001	12/06/2001	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Daeleman, P	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Anyaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen PCT/AT 00/00334

Im Recherchenberio ngeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2322889	Α	28-11-1974	KEINE	
FR 2318834	Α	18-02-1977	AT 353156 B	25-10-1979
		•	AT 370061 B	25-02-1983
			AR 208610 A	
			AT 565275 A	15-03-1979
			BE 844400 A	16-11-1976
			BR 7604762 A	02-08-1977
			DE 2632691 A	10-02-1977
			ES 450427 A	16-11-1977
			GB 1533125 A	22-11-1978
			HU 172997 B	28-01-1979
			IT 1066590 B	12-03-1985
			JP 52090527 A	29-07-1977
			RO 72147 A	24-11-1981
			SE 7608281 A	23-01-1977
			US 4083730 A	11-04-1978
			AT 661475 A	15-07-1982
WO 9845218	Α	15-10-1998	AT 404723 B	25-02-1999
			AT 61197 A	15-06-1998
			AU 725892 B	26-10-2000
			AU 6384698 A	30-10-1998
			BG 62883 B	31-10-2000
			BG 103052 A	30-09-1999
			BR 9804812 A	14-12-1999
			CN 1229404 T	22-09-1999
			CZ 9804244 A EP 0923506 A	14-07-1999
			HR 980137 A	23-06-1999
			JP 2000505776 T	28-02-1999 16-05-2000
			SK 168098 A	11-06-1999
			TR 9802561 T	21-10-1999
			US 6139621 A	31-10-1999
			ZA 9802824 A	05-10-2000
				03 10 1330
GB 356144	Α	02-09-1931	KEINE	



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the	INTERNATIONAL	BUREAU
----------	---------------	---------------

To:

HAFFNER, Thomas, M. Schottengasse 3a A-1014 Wien Austria

Date of mailing (day/month/year) 04 November 2002 (04.11.02)	
Applicant's or agent's file reference 37 487	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No.	International filing date (day/month/year)
PCT/AT00/00334	11 December 2000 (11.12.00)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)
28 June 2001 (28.06.01)	20 December 1999 (20.12.99)
Applicant	
TRIBOVENT VERFAHRENSENTWICKLUN	G GMBH et al

- 1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- 3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date Priority application No. Country or regional Office Date of receipt or PCT receiving Office of priority document 20 Dece 1999 (20.12.99) A 2143/99 AT 02 Marc 2001 (02.03.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Margret GODBERSEN (Fax 338 8975)

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38